

ABSTRACT: . . .

in the case of synthesizing rigid substance by a plasma CVD method.

CONSTITUTION: At least two sheets of plate **electrodes** 17a, 17b (shared in a base material, $\geq 5\text{mm}$ **interval** and wavelength or below of microwave) are parallel opposed vertically to the electric field (directions C shown in a figure) of microwave 18 in a reaction pipe 6 (quartz, alumina and boron nitride, etc., are preferably utilized). **Plasma** 11 is excited between the plate electrodes 17a, 17b. A gaseous raw material is supplied and rigid substance such as **diamond** and cubic boron nitride is synthesized.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&Japio

JP403174397A

Jul. 29, 1991

L5: 17 of 32

METHOD AND DEVICE FOR SYNTHESIZING RIGID SUBSTANCE

INVENTOR: IMAI, TAKAHIRO
SHIOMI, HIROSHI
FUJIMORI, NAOHARU
OTA, YUKIHIRO
APPLICANT: SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
APPL NO: JP 02231649
DATE FILED: Aug. 31, 1990
INT-CL: C30B29/04; B01J19/08; C01B21/064; C01B31/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To generate high-density plasma in a high range and to synthesize rigid substance by vapor growth at the high growth velocity on a base plate having large area by parallel opposing plate electrodes vertically to the electric field of microwave and exciting plasma between the electrodes in the case of synthesizing rigid substance by a plasma CVD method.

CONSTITUTION: At least two sheets of plate **electrodes** 17a, 17b (shared in a base material, $\geq 5\text{mm}$ **interval** and wavelength or below of microwave) are parallel opposed vertically to the electric field (directions C shown in a figure) of microwave 18 in a reaction pipe 6 (quartz, alumina and boron nitride, etc., are preferably utilized). **Plasma** 11 is excited between the plate electrodes 17a, 17b. A gaseous raw material is supplied and rigid substance such as **diamond** and cubic boron nitride is synthesized.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-174397

⑮ Int. Cl.³

C 30 B 29/04
B 01 J 19/08
C 01 B 21/064

識別記号

E
H
J

庁内整理番号

7158-4G
6345-4G
7508-4G※

⑬ 公開 平成3年(1991)7月29日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 硬質物質の合成方法およびその合成装置

⑯ 特 願 平2-231649

⑰ 出 願 平2(1990)8月31日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)9月20日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-245749

㉑ 発 明 者 今 井 貴 浩 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉒ 発 明 者 塩 見 弘 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉓ 発 明 者 藤 森 直 治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉔ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉕ 代 理 人 弁理士 深見 久郎 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

硬質物質の合成方法およびその合成装置

2. 特許請求の範囲

(1) 反応管内に原料ガスを供給し、前記反応管内の硬質物質の合成反応を生じさせる領域に、所定周波数のマイクロ波を所定方向に導入してプラズマを発生させることにより硬質物質を気相合成する方法であって、

マイクロ波の電界に垂直に少なくとも2枚の平板電極を平行に対向させ、これらの平板電極の間でプラズマを誘起させて硬質物質の気相合成を行なわせること

を特徴とする硬質物質の合成方法。

(2) 反応管と、

この反応管内に原料ガスを供給する手段と、

前記反応管内の、硬質物質を増殖させる基材の近傍にマイクロ波を所定方向に導入して、プラズマを発生させる手段と

を備えた硬質物質の合成装置であって、

前記反応管内の硬質物質を増殖させる基材を挟んで、前記マイクロ波の電界に垂直に、かつ互いに平行に対向させた少なくとも2枚の平板電極を配設したことを特徴とする硬質物質の合成装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ダイヤモンドや立方晶窒化硼素など、工具や熱伝導体、半導体などとして利用される硬質物質の合成方法および合成装置に関し、特に高品質の硬質物質を高遠かつ大面積に均一に気相合成する方法および装置に関するものである。

〔従来の技術〕

ダイヤモンドや立方晶窒化硼素、ウルツ鉱型窒化硼素などの硬質物質が、その高い硬度を利用して切削工具などの工具や耐摩部品、砥粒などとして広く利用されている。一方これらの物質の熱伝導率が高いという性質を利用して、半導体素子の放熱基板としても用いられる。さらに、透光性を利用した光学素子や半導体としても利用する開発が進んでいる。

これらの硬質物質は、高圧下で安定な高圧相物質であるため、当初超高圧下でのみ人工的に合成されてきたが、近年、減圧下の気相中でダイヤモンドを始めこれらの硬質物質を合成する各種の方法が開発された。これらの硬質物質の気相合成方法の中で、マイクロ波によりプラズマを発生させてガスを分解し、硬質物質を基板に堆積させるマイクロ波プラズマCVD法は、高純度の硬質物質を合成することのできる優れた方法である。このマイクロ波プラズマCVD法による硬質物質の合成については、特開昭58-110494号公報、特開昭59-3098号公報、特開昭59-63732号公報、USP4,434,188などに開示されている。

第5図は従来のダイヤモンドの気相合成装置を示す。この装置はマイクロ波を応用した技術であり、その概略は下記のとおりである。

第5図を参照して、マグネトロン発振器1から発生されたマイクロ波は、アイソレータ2、パワーモニタ3、チューナ4および導波管5を通して、

反応管6内の支持台7に置かれた基板8に照射される。原料ガスは、たとえばメタンガス、水素などが所定の割合で混合され、ガス導入口9から導入されて、排気口10からポンプ（図示せず）を介して吸引排気され、その排気量を調節することによって反応管6内が所定圧力に保たれる。マイクロ波のエネルギーによりプラズマ11が発生し、基板8にダイヤモンドが形成される。アプリケーション12には、冷却水を冷却水供給管13から供給しながら、冷却水排出管14から排出して反応管6が過度に加熱されるのを防止している。

導波管5は、導入されたマイクロ波の波長に及び、ブランジヤ15の移動あるいはチューナ4の調節により、最適な適合条件を実現している。

図において矢印A、Bは、それぞれ原料ガスの導入、排気の方角を示している。

なお、このようなマイクロ波プラズマCVD装置によって、立方晶窒化硼を合成する方法についても、特開昭61-174378号公報などにおいて報告されている。

一般にマイクロ波と称するのは、300MHzから300GHzの範囲の電磁波である。この周波数域の電磁波は分子に吸収されやすく、また波長が1mから1mmであって反応管の大きさに比べて短い。したがって広い範囲の圧力のガス中で効率的にプラズマを発生させることができる。また、この周波数範囲のマイクロ波は数10cm以下の実用的なサイズの導波管によって効率的に、電力を供給することができるので、より低い周波数における場合のように同軸ケーブルなどの供給経路での損失や漏洩の問題が少ない。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記従来のマイクロ波プラズマ装置を用いた硬質物質の合成方法および合成装置には次のような問題があった。

工業的には、2.45GHzの周波数のマイクロ波が広くもちいられているが、このようなマイクロ波を反応管に閉じ込めると、その半波長の周りで定在波が生じ、この定在波の強度の分布に応じてプラズマが発生する箇所と発生しない箇所が

できる。そのため、広い面積に均一にプラズマを発生させて硬質物質を合成することが不可能であった。

また、マイクロ波の性質として周波数の高い方が、より高いガス圧力でも安定してプラズマを発生させることができる。硬質物質の成長速度を向上させることができる。しかしながら周波数を高くすると、波長が短くなり、定在波の振幅の大きい部分の面積が小さくなるという矛盾があった。

このような硬質物質の気相合成における成長の不均一性を改善するために、直線磁場を印加してプラズマの流線を制御する方法や、反応管内のガス圧力を低下させる方法が、特開昭63-107899号公報などで報告されている。しかしながらこれらのいずれの方法も、プラズマ中の活性分子種や電子の平均自由行程を長く保たなければならない。そのため反応管内のガス圧力を10 Torr以下と低くせざるを得ず、硬質物質の成長速度は1μm/h以下という極めて低いものであった。

以上のような理由により、従来のプラズマCVDによるダイヤモンドなどの硬質物質の合成方法では、成長面積と成長速度の点で大きな制約を受けることになり、硬質物質を大量に合成することは困難であった。

上記従来の問題点を解消するため本発明は、高密度のプラズマを広い範囲に発生させることを可能にし、大面積の基板に高い成長速度でダイヤモンドなどの硬質物質の合成方法および合成装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明の硬質物質の合成方法は、反応管内に原料ガスを供給し、この反応管内の硬質物質の合成反応を生じさせる領域に、所定周波数のマイクロ波を所定方向に導入してプラズマを照射することにより硬質物質を気相合成するものである。本発明は、マイクロ波の電界に垂直に少なくとも2枚の平板電極を平行に対向させ、これらの平板電極の間でプラズマを誘起させて硬質物質の気相合成を行なわせることを特徴とする。

10 Torr以上の比較的高い圧力で強いプラズマを安定に発生させることは困難であり、硬質物質の合成には不適当である。さらに、マイクロ波より低い周波数を用いた場合には、同軸ケーブルなど導入経路における損失や、反応管への導入口へのインピーダンスの不整合による圧力の反射が大きな問題となる。

導波管によって導かれたマイクロ波は、導波管の形状によって電界の方向と磁界の方向が決まっているが、この対向電極は必ずマイクロ波の電界方向に垂直に配置されなければならない。このように配置することによって、電極間に強い電界を発生させることができる。また、マイクロ波の進行方向がこれらの電極と平行になるようにマイクロ波を入射させなければならない。

対向電極は、2枚よりも多く配置することができる。多数の対向電極を配置して、これらの電極自身を硬質物質成長の基板とするか、あるいは、各電極間ごとに基板を配置することにより、さらに大きな面積に硬質物質を成長させることができ、

本発明の硬質物質の合成装置は、反応管と、この反応管内に原料ガスを供給する手段と、反応管内の硬質物質を増殖させる基材の近傍にマイクロ波を所定方向に導入して、プラズマを発生させる手段を備えている。反応管内には、硬質物質を増殖させる基材を挟んで、マイクロ波の電界に垂直に、かつ互いに平行に対向させた少なくとも2枚の平板電極を配設している。

【作用】

本発明の硬質物質の合成方法あるいは合成装置によれば、大電力のマイクロ波を導波管によって少ない損失で反応管に導入し、対向した平板電極間には均一にかつ強力な電界を安定に分布させることができる。この電界によって発生したプラズマは、高い反応圧力でも安定で、広い面積に渡って均一である。

この方式は、マイクロ波より周波数の低い高周波を用いた平行平板電極型のプラズマCVD装置の構成(たとえばUSP 4, 414, 085参照)と似ているが、マイクロ波より低い周波数では、

硬質物質の収量を増大させることができる。また、対向電極間に粉体を基材として配置することもあり、それによって容易に硬質物質の砥粒を合成することができる。

各対向電極間の間隔は、反応ガスの流れを容易にするために、5 mm以上であることが好ましい。また、対向電極間の間隔は、マイクロ波の波長程度の距離を越えないことが望ましい。これは、電極間距離が使用するマイクロ波の波長を越えると、マイクロ波の振動モードが変化して電極間のプラズマが不均一になるためである。

少なくとも反応管は、マイクロ波の透過損失の少ない石英、アルミナ、ベリリア、窒化硼素などを材料とすることが好ましい。反応管内に配設する電極は、マイクロ波の反射率が高く、耐熱性のある材料が好ましく、SUS、Mo、Wなどの金属材料が適している。硬質物質を成長させる基材に電極を兼ねさせる場合には、基材の材料として金属や半導体などの導電性材料が用いられる。

【実施例】

以下本発明の実施例を第1図～第4図に基づいて説明する。

(実施例1)

本発明の硬質物質の気相合成は、第1図に示す基本的な装置によって実施される。同図を参照して、本実施例においては、まずマイクロ波が導波管5を通して反応管6内の支持台16上に対向して置かれた2枚の基材17a、17bの間の空間に照射される。同型においてはマイクロ波発生手段についての詳細を省略しているが、マイクロ波18がマグネトロン発生器1で発生されて、アイソレータ2、パワーモニタ3、チューナ4および導波管5を通して反応管6に導入される構造は、第5図に示す従来の装置と同様である。

2枚の基材17a、17bは、いずれもシリコンからなり、マイクロ波18の電界方向（図の矢印C方向）に対して垂直に配置されて、対向電極として役割を担っている。基材17a、17b間にマイクロ波を導入することによりプラズマ11が発生し、原料ガスが気相合成され、基材17a、

17b上に同時に硬質物質膜が形成される。アブリケータ12には冷却水を冷却水供給管13から供給し、冷却水排水管14から排出して反応管16が過度に加熱されるのを防止している。なお、図の矢印A、Bはそれぞれ原料ガスの導入、排気方向を示している。

このような装置を用い、以下の具体的条件下においてダイヤモンドの合成を行なった。使用した反応管6の内径は60mm、基材17a、17bを直径50mm、厚さ3mmのシリコンの円板とし、基材17a、17bの間隔は25mmとした。反応管6には、反応ガスとして H_2 、 CH_4 を100:2の比率で供給し、排気量を調節することにより反応管6内の圧力を60 Torrとした。またマイクロ波の入力パワーを600Wとした。

その結果、基材17a、17bの双方に、直径40mmの範囲に $5\mu m/h$ という速い成長速度でダイヤモンド膜を形成することができた。これは、プラズマ11が基材17a、17b間に集中

することにより得られた効果である。

なお、本実施例において基材17a、17bとしてシリコンを用いたが、基材17a、17bを対向電極として使用させる材料としては、たとえば炭素材料や導電性の金属材料、あるいはSiC、GeなどのSi以外の半導体材料を用いてもよい。また絶縁材料の表面にこれらの材料をコーティングしたものでもよい。

反応ガスとしての炭素源ガスは、 CH_4 以外の炭化水素やアルコール、ケトンなども用いることができる。また、固体炭素を気相中で分解して原料として供給することもできる。

(実施例2)

本実施例に用いる装置や具体的条件は上記実施例1とはほぼ共通している。実施例1と異なるのは、反応ガスとして、 H_2 、 CH_4 を100:2の比で供給するとともに、Arを添加して、排気量を調節し、反応管6内の圧力を100 Torrまで上げた点である。

その結果、 $10\mu m/h$ というダイヤモンド膜

成長速度で合成することができた。

なお、Ar以外の不活性ガスであるHe、Ne、Kr、Xe、Rnなどを添加することによっても同様にプラズマを安定化させて同様の効果を得ることができる。

(実施例3)

本実施例においては、第2図に示すように、1つの反応管6の2カ所においてマイクロ波を供給し、マイクロ波の入力パワーをそれぞれ600Wとし、他の条件を上記実施例1と同じにして、1カ所につき2枚、計4枚の基材17a、17b上にダイヤモンドの気相合成を行なった。その結果、各基材17a、17bにおいて直径30mmの範囲に平均 $5\mu m/h$ の成長速度でダイヤモンド膜を合成することができた。

(実施例4)

本実施例は、第3図に示す装置を用いて実施した。第3図の装置は、反応管6およびマイクロ波の発生手段については、第1図に示す実施例1に用いたものと共通である。本実施例においては、

基材を対向電極として使用せずに、対向電極19a、19bを有する石英治具20を設置する。石英治具20のD-D断面は、第4図に示すように小さな仕切り板21を内部に有し、内部に配置した基材としてのダイヤモンド砥粒22を、反応管6と同軸の軸23のまわりに矢印E方向に回転することによって攪拌できるようになっている。

このような装置を用いて、上記実施例2と同一の条件でダイヤモンドの気相合成を行なった。その結果、石英治具27内の直径100 μ mのダイヤモンド砥粒が1時間の成長で直径200 μ mの粒になった。

(実施例5)

本実施例においては、実施例1と同様の第1図に示す装置を用い、反応ガスやマイクロ波の条件を実施例1と同一にして、基材として3枚のシリコン円板(直径50mm、厚さ3mm)をマイクロ波18の電界方向(矢印C方向)に垂直に配置した。また、プラズマがこれらの3枚の基板全体を覆うように、圧力を20 Torrにしてダイ

モンドの合成を行なった。

その結果、0.2 μ m/hの成長速度で直径50mmの基材全面にダイヤモンドが形成された。

なお、圧力を40 Torrまで上げたところ、ダイヤモンドの平均成長速度が0.05 μ m/hとなり、さらに圧力を50 Torrまで上げると、基材のごく一部にしかダイヤモンドの成長が見られなかった。

本実施例により、3枚以上の基板を置いた場合でも、40 Torr以下の圧力ではすべての基板に均一にダイヤモンドの膜を形成でき、ダイヤモンドの生成数量を増やすことができた。

なお上記各実施例においては、原料ガスとして、炭素源ガスと水素を加えた場合、およびそれに不活性ガスを加えた場合について述べたが、さらに、原料ガスに酸素を含む物質を用いるか、または添加することにより、合成されるダイヤモンドの透光性が上がるなどのダイヤモンドの高品質化に寄与するという公知の事実が、本発明においても有効であることが実験的に確かされている。酸素を

含む物質としては、たとえば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、 O_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 NO_2 、 NO 、 O_3 などが利用できる。

(実施例6)

実施例1に用いたものと同様の合成装置を用いて、実施例1の場合と同様に2枚のSi基材を配置し、反応ガスとして、 H_2 、 Ar 、 NH_3 、 B_2H_6 を、100:40:10:3の比率で供給し、圧力を25 Torrに保った。この反応ガス中に800Wのマイクロ波を導入し、20時間反応させたところ、両方の基板上に、25mmの直径の範囲に硬質物質が成長していた。この硬質物質の最も厚い中央部分の厚さは、7 μ mであった。この硬質物質の結晶構造をX線回折法により調べたところ、立方晶質化硼素からなっていることが確認された。

【発明の効果】

以上述べたように本発明によれば、比較的大きな領域において、板状の基材のみならず基材として砥粒を用いた場合にも、高い成長速度でダイ

モンドなどの硬質物質を合成することができる。このように硬質物質の成長速度や成長の領域が増加することにより、硬質物質の合成コストが下がり、気相合成による硬質物質の応用範囲が大幅に拡大し、たとえば工具や研摩材などへの分野への適用も可能になる。

またプラズマの電界に垂直に配置した複数の対向電極を導入することにより、プラズマの安定化や高密度化を図ることができ、これらの対向電極間に配置した基材上に有効に硬質物質の薄膜を形成することができる。また、対向電極間において電界が均一化されることにより、基材上に均一に硬質物質を成長させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1において使用される硬質物質の合成装置を模式的に示す断面図、第2図は本発明の実施例3において使用する硬質物質の合成装置の構成を模式的に示す断面図、第3図は本発明の実施例4において使用する硬質物質の合成装置の構成を模式的に示す断面図、第4図は

そのD-D断面図である。

第5図は従来のダイヤモンドの気相合成に用いられている合成装置を模式的に示す断面図である。

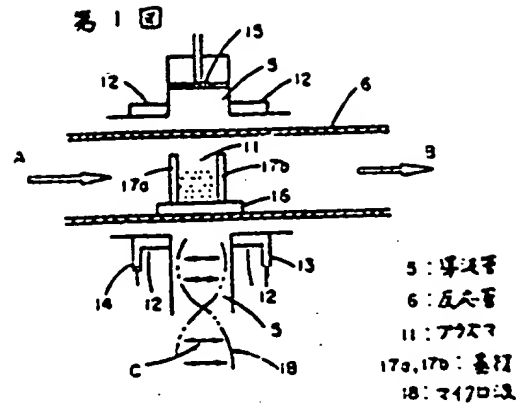
図において、5は導波管、6は反応管、11はプラズマ、17a、17bは基材、18はマイクロ波である。

なお各図において同一の番号または符号を付した部分は、同一または相当の要素を示す。

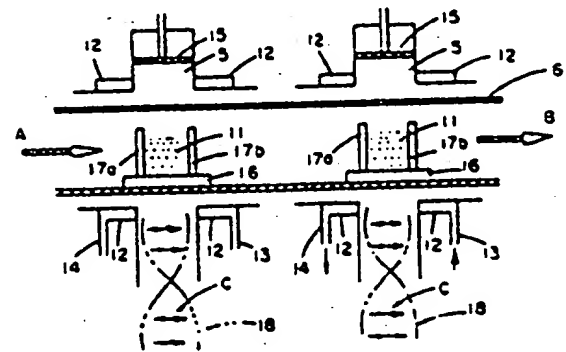
特許出願人 住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 深見久郎

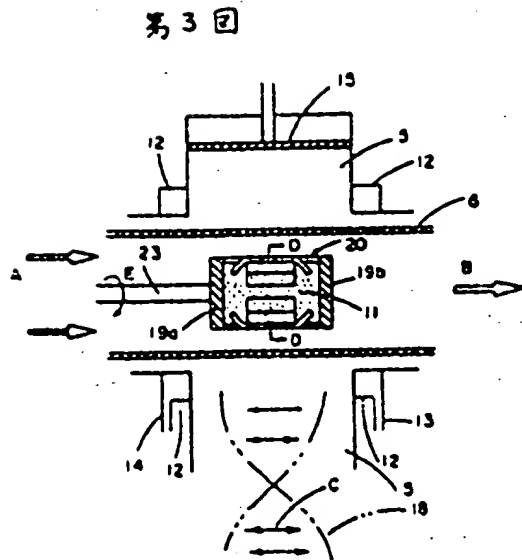
(ほか2名)



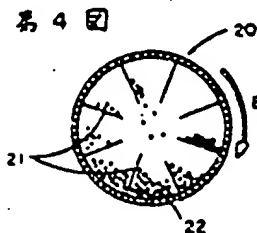
第1図



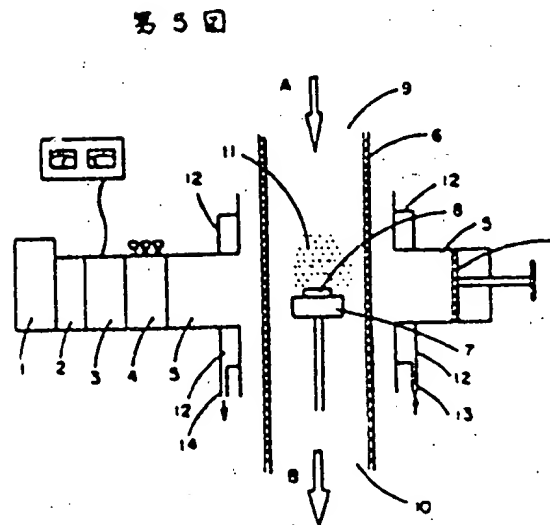
第2図



第3図



第4図



第5図

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁸

C 01 B 31/06

識別記号

A

庁内整理番号

6345-4G

⑥発明者 太田

進 啓

兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会
社伊丹製作所内